

## INK JET RECORDING PAPER AND RECORDING METHOD

**Publication Number:** 05-254239 (JP 5254239 A) , October 05, 1993

**Inventors:**

- MATSUDA TSUKASA
- HOSOI KIYOSHI
- HASHIMOTO TAKESHI

**Applicants**

- FUJI XEROX CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

**Application Number:** 04-052589 (JP 9252589) , March 11, 1992

**International Class (IPC Edition 5):**

- B41M-005/00

**JAPIO Class:**

- 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS--- Business Machines)

**JAPIO Keywords:**

- R042 (CHEMISTRY--- Hydrophilic Plastics)
- R105 (INFORMATION PROCESSING--- Ink Jet Printers)

**Abstract:**

PURPOSE: To provide ink jet recording paper imparting a color image having an excellent developed color, excellent sharpness and excellent resolving power at the time of ink jet recording using aqueous ink and excellent in ink absorbability.

CONSTITUTION: In ink jet recording paper wherein a coating layer is provided on at least the single surface of base paper, the apparent density of the base paper is 0.60-0.75g/cm<sup>3</sup> and the Stockigt sizing degree thereof is 2-18 sec and the coating layer is formed by coating the base paper with a coating agent preferably containing 50-85wt.% of white pigment with a BET specific surface area of 100-400m<sup>2</sup>/g in an amount of 2-10g/m<sup>2</sup>. At the time of ink jet recording, an image is recorded on the ink jet recording paper using aqueous ink having surface tension of 40dyn/am or less at 20 deg.C.  
(From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: M, Section No. 1539, Vol. 18, No. 13, Pg. 24, January 11, 1994 )

**JAPIO**

© 2006 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-254239

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 41 M 5/00

識別記号 庁内整理番号

B 8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全12頁)

(21)出願番号

特願平4-52589

(22)出願日

平成4年(1992)3月11日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 松田 司

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロ  
ックス株式会社海老名事業所内

(72)発明者 細井 清

神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロ  
ックス株式会社海老名事業所内

(72)発明者 橋本 健

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 インクジェット用記録紙及び記録方法

(57)【要約】

【目的】 水性インクでインクジェット記録する際に、  
カラー画像の発色、鮮明性、解像性及びインクの吸収性  
に優れたインクジェット用記録紙、並びに、インクジェット  
記録方法を提供しようとするものである。

【構成】 基紙の少なくとも片面に塗工層を設けたイン  
クジェット用記録紙において、該基紙は見掛け密度が  
0.60～0.75 g/cm<sup>2</sup>で、かつ、ステキヒスト  
サイズ度が2～18秒であり、該塗工層はBET比表面  
積が100～400 m<sup>2</sup>/gである白色顔料を好ましく  
は50～85重量%含有する塗工剤の量を2～10 g/  
m<sup>2</sup>の範囲で塗工したことを特徴とするインクジェット  
用記録紙、及び、該インクジェット用記録紙に、20°C  
における表面張力が40 dyn/cm以下である水性イ  
ンクで記録することを特徴とするインクジェット記録方  
法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基紙の少なくとも片面に塗工層を設けたインクジェット用記録紙において、該基紙は見掛け密度が $0.60\sim0.75\text{ g/cm}^3$ で、かつ、ステキヒストサイズ度が2~18秒であり、該塗工層はBET比表面積が $100\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ である白色顔料を含有する塗工剤を $2\sim10\text{ g/m}^2$ の範囲で塗工したことを特徴とするインクジェット用記録紙。

【請求項2】 上記塗工剤中の白色顔料の含有量を50~85重量%としたことを特徴とする請求項1記載のインクジェット用記録紙。

【請求項3】 請求項1又は2記載のインクジェット用記録紙に、 $20^\circ\text{C}$ における表面張力が $40\text{ dyn/cm}$ 以下である水性インクで記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水性インクでインクジェット記録する際に、カラー画像の発色、鮮明性、解像性及びインクの吸収性に優れたインクジェット用記録紙、並びに、インクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 水性インクを用いるインクジェット記録において、記録紙は、インクの速やかな吸収と、インク中の色材の記録紙上での発色並びにその鮮明性、解像性などの特性が求められている。従来、このような特性を持たせるために、いくつかの記録紙が提案されている。特公昭60-27588号公報には、無サイズ紙に塗工層を設けず、インク吸収性を向上させた記録紙が開示されている。しかし、このような記録紙は、インクの吸収性は速いものの、紙中深くまでインクが浸透するため、インクの発色が悪く、濃度が上がらない。また、用紙の平面方向への浸透も速いため、ドットが大きくなり高解像度を得ることができないという欠点があり、さらに、繊維に沿った滲み（フェザリングという）の発生により画像品位が低下するという欠点があった。

【0003】 これらの欠点を解決するため、高サイズ度の基材上に高インク吸収性を有する塗工層を多量に塗工した記録紙が、例えば特開昭58-27588号公報に開示されている。しかし、このような記録紙では、インク吸収性を上げるために、塗工層内の顔料比率を高くし、塗工量も多くする必要があり、オフィス等にあるコピー用紙、非塗工の印刷用紙等のいわゆる普通紙とは、異なる感触と見た目を呈し、普通紙性を具備しない。また、鉛筆など、筆記部分が堅い筆記具で筆記すると、塗工層が削られ、十分に筆記できなかったり、塗工層の強度が弱いために、折り曲げや摩擦により粉落ちを生じ、その結果、用紙の走行ロールに付着して走行不良を生じたり、ヘッドの目詰まりを生ずるという欠点があった。

【0004】 さらにこれらの欠点を解消するために、特

開昭63-1583号公報では、塗工層を薄くし、基材のステキヒストサイズ度を5秒以下とし、空隙率を50%以下にして密度を高く設定し、塗料配合率を特定した記録紙が提案されている。また、特開平2-16079号公報では、インク受容層表面の粗さ指数を $10\text{ m}1/\text{m}^2$ 以上とし、インク受容層表面のベック平滑度を20秒以下とした記録紙が提案されている。しかしながら、特開昭63-1583号公報の記録紙は、インクの吸収性は優れているが、カラー記録をするときに基紙の空隙が少ないため、インクの隣接する色間の境界部や異なる色の重なり部分においてインクの溢れだしによる混色滲みが生ずる。また、特開平2-16079号公報の記録紙は、微量塗工でインク受容層表面を粗くすることにより混色滲みの改善を試みているが、特に、高速、高密度記録では、1色目を印字してから2色目を印字するまでの時間が短く、単位面積当たりのインク量も多いところから、表面を粗くしただけでは混色滲みを十分に改善できないばかりでなく、表面を粗くしたために凹部にインクが流れ込み、インクドロップの紙表面における粒りが不均一となり、画像の品位を低下させるという欠点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、上記の欠点を解消し、高速、高密度のカラー記録における混色滲みを無くし、発色、鮮明性、解像性にも優れた高品質の画像形成を可能とするインクジェット用記録紙、及び、記録方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、基紙の少なくとも片面に塗工層を設けたインクジェット用記録紙において、該基紙は見掛け密度が $0.60\sim0.75\text{ g/cm}^3$ で、かつ、ステキヒストサイズ度が2~18秒であり、該塗工層はBET比表面積が $100\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ である白色顔料を含有する塗工剤を $2\sim10\text{ g/m}^2$ の範囲で塗工したことを特徴とするインクジェット用記録紙、及び、上記インクジェット用記録紙に、 $20^\circ\text{C}$ における表面張力が $40\text{ dyn/cm}$ 以下である水性インクで記録することを特徴とするインクジェット記録方法である。

## 【0007】

【作用】 本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、インクジェット用記録紙の基紙については、基紙の空隙構造が特に混色滲みにおいて重要であり、一定量以上の空隙を基紙内部に確保することが必要であることを見いだした。そして、基紙の少なくとも片面に設けた塗工層の材料及び構造により、インクで形成されるドットの形状、大きさ、画像の濃度などが影響を受け、画像の発色、鮮明性、解像性が左右されることを見いだした。また、カラー記録を行うときには、特定の水性インクを用いることにより、混色滲みの発生を

抑えて一層優れた高品位の画像を得ることができることを見いたした。

【0008】即ち、本発明は、見掛け密度が0.60～0.75 g/cm<sup>3</sup>で、かつ、ステキヒストサイズ度が2～18秒である基紙の少なくとも片面に対し、BET比表面積が100～400 m<sup>2</sup>/gである白色顔料を含有する塗工剤、好ましくは白色顔料の含有量が5.0～8.5重量%である塗工剤の量を2～10 g/m<sup>2</sup>で塗工した記録紙を用いることにより、記録ヘッドから噴射されるインクが、まず初めに塗工層の高比表面積を有する白色顔料の空隙にインク中の染料が効果的に捕捉され、鮮やかな発色と適度のドットの拡がりを呈することになる。さらに、見掛け密度が低い基紙の多量の空隙の毛細管引力でインク溶媒が急激に吸収される。そして、基紙内部の空隙量も多いため、ベタ画像のような単位面積当たりのインク量が多い場合や、2色のインクによるベタ画像の重ね記録の場合においても、塗工層へのインクの溢れだしがなく、シャープで解像性に優れ、かつ異なる2色の境界部や重ね合わせ部分での混色滲みの無い高品位の画像を得ることができる。その上、20°Cの表面張力が4.0 dyn/cm以下のインクを用いて上記の記録紙に記録すると、インクの基紙への濡れ性がさらに良好となるため、基紙へのインクの吸収速度が一層向上し、混色滲みの無い、解像性、発色に優れた高品位の画像を得ることができる。また、塗工層の塗工剤量が2～10 g/m<sup>2</sup>と軽量であるため、塗工層の強度に優れ、見た目も感触とともに普通紙に近い記録紙を得ることができる。

【0009】本発明の記録紙に使用する基紙は、JIS P 8118による見掛け密度を0.60～0.75 g/cm<sup>3</sup>の範囲で調製する必要があり、0.65～0.73 g/cm<sup>3</sup>の範囲が好ましい。見掛け密度が0.75 g/cm<sup>3</sup>を越えると基紙の内部にインクを吸引するための空隙が少くなり、色重ね部分及び隣接する色の境界部分に混色滲みが発生する。また、見掛け密度が0.60 g/cm<sup>3</sup>を下回ると基紙を構成する繊維間の結合面積を低下させて基紙の強度を低下させ、記録紙の搬送時に紙送りロールとの摩擦により紙むけのような現象を引き起こしたり、インクが基紙の空隙に十分吸引されすぎて裏うつりを生ずる。

【0010】かかる基紙の見掛け密度を得るために、基紙の坪量を5.0～10.0 g/m<sup>2</sup>、好ましくは6.0～9.0 g/m<sup>2</sup>とし、基紙の紙厚を6.5～15.0 μm、好ましくは8.0～14.0 μmとなるように抄造する。そして、J.TAPP I紙パルプ試験方法No.48-85に準拠した水銀圧入法での基紙の単位面積を当たり空隙容量を3.7 m<sup>1</sup>/m<sup>2</sup>以上、好ましくは4.0 m<sup>1</sup>/m<sup>2</sup>以上となるように坪量、紙厚を調製することが望しい。水銀圧入法での基紙の単位面積を当たり空隙容量が3.7 m<sup>1</sup>/m<sup>2</sup>を下回ると、混色滲みが発生するため好まし

くない。また、紙厚が15.0 μmを越えると、紙のこわさが大きくなるため座屈力が増し、記録装置内での搬送時にトラブルとなる。さらに、紙厚が6.5 μmを下回ると、裏うつりを生じて好ましくない。

【0011】また、基紙のJISP8122のステキヒストサイズ度は2～18秒、好ましくは5～15秒とする。ステキヒストサイズ度が18秒を越えると、基紙内の空隙が多いが、短時間で多量のインクを吸引することができず、混色滲みが発生する。ステキヒストサイズ度が2秒を下回ると、裏うつりや、基紙内のインクの吸収領域が大きくなり、基紙が膨潤して記録ヘッドと記録紙が接触するため、接触による汚れが発生する。また、記録紙に付着したインクが乾燥してカックルと呼ばれる紙しわが顕著になり好ましくない。

【0012】本発明の基紙に使用するバルブは、特に限定されるものではなく、広葉樹晒クラフトバルブ(LBK P)、針葉樹晒クラフトバルブ(LUKP)等の化学バルブ、グランドバルブ(GP)、サーモメカニカルバルブ(TMP)等の高収率バルブ、古紙バルブ、さらには綿バルブ等の非木材バルブなどを利用できる。また、目的に応じて合成繊維、ガラス繊維等を混合することも可能である。これらのバルブのろ水度は、見掛け密度が0.60～0.75 g/cm<sup>3</sup>である基紙を得るために、JISP8121による測定法で350～750 m<sup>1</sup>C.S.Fの範囲、好ましくは400～700 m<sup>1</sup>C.S.Fの範囲になるように調製する。350 m<sup>1</sup>C.S.Fを下回ると高密度の紙になり、見掛け密度が0.75 g/cm<sup>3</sup>以下の基紙を得ることが困難であり、750 m<sup>1</sup>C.S.Fを越えると極端に紙力が低下するため好ましくない。

【0013】基紙に充填する填料としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、カオリンクリー、二酸化チタン、ゼオライト、ホワイトカーボン等の白色填料を使用することができる。基紙への含有量は、基紙の空隙を増加させ、不透明性を向上させるために、5重量%以上、好ましくは10重量%以上含有させる。なお、30重量%を越えて充填すると、基紙の強度を低下させ、紙粉の発生が顕著になるため、5～30重量%、好適には10～25重量%含有させることが望ましい。

【0014】また、基紙の抄紙法は、酸性抄紙、中性抄紙のいずれでもよいが、抄紙法に応じて上記填料を選択する必要がある。インク中の色材、特に染料の発色、画像の耐候性の観点から、中性抄紙法が望ましい。なお、基紙には、必要に応じて歩留向上剤、紙力向上剤や、画像の耐水性を付与するためにカチオン化ポリマー等を添加してもよい。

【0015】本発明の記録紙は、上記の基紙に対し、BET法による比表面積が100～400 m<sup>2</sup>/gの範囲にある白色顔料を主原料として含む塗工剤を基紙の少な

くとも片面に2~10 g/m<sup>2</sup>で塗工したものである。高吸収性の基紙を用いる場合は、塗工層が2~10 g/m<sup>2</sup>と軽量であるため、塗工層に使用する顔料は高い比表面積を有する微粒子を用い、塗工層中の含有量を少なくとも50重量%以上とすることが好ましい。

【0016】即ち、本発明で使用する塗工剤用顔料としては、BET比表面積が100~400 m<sup>2</sup>/g、好ましくは200~350 m<sup>2</sup>/gであり、平均粒子径が2~15 μmである白色顔料が使用される。具体的には、非晶質のシリカ、アルミナ等が挙げられるがこの限りではない。上記の顔料は塗工層中に50~85重量%、好ましくは60~80重量%含有するのが望ましい。顔料のBET比表面積が100 m<sup>2</sup>/gを下回ると、インク中の染料を塗工層の顔料で捕捉する量が少なくなり、画像濃度が低下するとともに、塗工層でのインクの吸収速度も低下するため、混色滲みが発生するので好ましくない。また、顔料のBET比表面積が200 m<sup>2</sup>/g以上になると、インクの発色が良好となり、混色滲みも全く見られなくなる。しかし、350 m<sup>2</sup>/gを越えると、顔料の硬度が徐々に柔らかくなり、400 m<sup>2</sup>/gを越えると、極度に柔らかくなるので、鉛筆などの筆記が困難となる。

【0017】顔料の平均粒子径2 μmを下回ると鉛筆などの筆記が困難になり、15 μmを越えると、塗工層表面の2次元幾何学構造の影響、即ち、顔料の表面に沿ったインクの流れの影響により、ドットの形状が不均一になったり、混色滲みを発生させる。基紙の見掛け密度が0.60~0.75 g/cm<sup>3</sup>、ステキヒストサイズ度が2~18秒でBET比表面積が100~400 m<sup>2</sup>/gである顔料を含有する塗工剤が2~10 g/m<sup>2</sup>で塗工されていても、塗工層内の顔料含有量が50重量%を下回ると、顔料のBET比表面積が100 m<sup>2</sup>/gを下回る場合と同様の悪影響、即ち、混色にじみや画像濃度の低下を生ずる。顔料含有量が85重量%を越えると、塗工層の強度が低下し、粉落ち、鉛筆等の筆記が困難になり、好ましくない。なお、非晶質シリカなどに対し、耐水性、耐光性等を付与するためにCa, Al, Mg等のカチオン性を有する金属イオンで修飾することも可能である。

【0018】塗工層に使用するバインダーとしては、完全けん化ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、シラノール基変性ビニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール誘導体；カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロビルメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリビニルビロリドン、酸化澱粉、変性澱粉、ゼラチン、カゼイン、アクリル酸系重合体などの水溶性高分子を1種または2種以上組み合わせて使用することができる。さらに、酢酸ビニルエマルジョン、SBRラテックス、アクリル系エマルジョン等の分散系高分子を目的に応じ

て混合してもよい。好ましくは、完全けん化ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、シラノール基変性ビニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール系高分子が、インク吸収性及び塗工層の強度の観点から好ましく、さらに、シラノール基変性ビニルアルコール共重合体を使用すると、塗工層の強度がさらに向上するため、染料を捕捉するための顔料の含有量を増加させることができるので最も好ましい。

【0019】その他、塗工層の水性インク画像の耐水性を付与する目的で、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン塩等のアミン系高分子や、そのアンモニウム塩及びアクリル系化合物とアンモニウム塩との共重合体などのカチオン性水性高分子や、水溶性金属塩を1種または2種以上組み合わせて使用することができる。さらに、必要に応じて、蛍光増白剤、界面活性剤、防カビ剤、分散剤などを含有させることもできる。

【0020】上記の塗工剤は、2~10 g/m<sup>2</sup>、好ましくは5~8 g/m<sup>2</sup>の範囲で塗工するが、2 g/m<sup>2</sup>を下回ると、記録紙表面に部分的に纖維ができるため、インクドットの形状が不均一になり易く、10 g/m<sup>2</sup>を上回ると、塗工層の強度が低下して普通紙性が損なわれ易くなる。

【0021】さらに、本発明の記録紙は、ドットの形状を真円に近くし、ざらつきの少ないドットにするため、記録紙の表面を必要に応じてスーパーカレンダー等の処理により、基紙の見掛け密度を0.60~0.75 g/cm<sup>3</sup>に入る範囲においてベック平滑度を25秒以上に仕上げることが好ましい。

【0022】本発明の記録方法は、上記の特定記録紙に従来の水性インクで記録するもので、カラー記録を行うときにも混色滲みの発生を抑えることができ、発色、鮮明性、解像性に優れた画像を得ることができる。特に、本発明の記録方法では、上記の特定記録紙に対し、20 °Cにおける表面張力が40 dyn/cm以下の水性インクで記録することにより、上記の記録方法より一層優れた高品位の画像を得ることができる。即ち、噴射されるインクが記録紙の塗工層を通過して基紙に吸引されるが、塗工層を通過する際にインクの染料が高比表面積を有する顔料に効果的に捕捉され、その後、低表面張力のインクは空隙量が多く、吸引力の大きな基紙に瞬時に吸引される。したがって、2色以上のベタ画像を重ねる場合や、隣接する2色のベタ画像の境界部でのインクの溢れだしによる混色滲みを防止することができる。また、基紙へのインクの吸収が速いため、塗工紙中でのインクの広がりを抑えることができ、解像度の高いシャープな画像を得ることができる。

【0023】この記録方法に用いる水性インクの染料としては、従来公知の水溶性の酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料等を挙げることができます。これらの染料はインク中に0.5~15重量%、好

ましくは1~10重量%含有させることができる。また、必要に応じて、分散染料、顔料着色ポリマー、ワックス等を色材として用いてもよい。水性インクの溶媒は、脱イオンした水を主溶媒とすることが好ましい。また、記録ヘッドノズルでの乾燥防止を主目的として保湿剤を含有させることができると、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール等を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0024】上記水性インクの表面張力は、溶媒中に表面張力調整剤を添加して、20°Cにおいて40dyn/cm以下に調整する必要があるが、好ましくは25~40dyn/cm、さらに好ましくは30~40dyn/cmに調整する。20°Cにおけるインクの表面張力が40dyn/cmを越えると、混色滲みが見られるようになり、30dyn/cmを下回ると、インクのプリントヘッドからの吐出が不安定になり易くプリントヘッドの選択幅が狭くなり、さらに25dyn/cmを下回ると、多くの場合インクプリントヘッドからの吐出不良が発生するため好ましくない。

【0025】インクの表面張力を調整するためには、種々の表面張力調整剤を使用することができる。例えば、①高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、高級アルコールエチレンオキサイド付加物のリン酸エステル等のアニオン界面活性剤類；アミン塩型、第4級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤類；アミノ酸型、ベタイン型両性界面活性剤類；高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級脂肪酸アミン及び脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物、グリセリン及びペントエリスリットの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、酸化エチレン・酸化ブロビレンブロック共重合体等の非イオン界面活性剤類；さらに、シリコーン系、フッ素系のイオン性及び非イオン性の界面活性剤類を挙げることができる。

【0026】②通常、界面活性剤としては分類されないが、弱界面活性能を有すると考えられる、水溶性若しくは親水性基を有する物質も使用することができ、例えば、ブロビレングリコール、ポリブロビレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ブロビレングリコール、グリセリン等多価アルコール類のアルキルもしくはアルキルフェニル等のエーテル類；炭酸エチレン、炭酸ブロビレン、乳酸エステル等の酸誘導体類；イソプロビルアルコール、n-ブチルアルコール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンタノール類、ベンジルアルコール、シクロヘキサンオール等のアルコール類などを挙げる

ことができるが、これらに限定されるものではない。

【0027】プリントヘッドからインク液滴として吐出されるインクは、紙と接触して記録紙中に浸透してインク滴の表面積は急激に増加する。したがって、インク調整時にインクの表面張力を40dyn/cm以下に調整しても、インクが記録紙に浸透する際の、インクと記録紙の界面におけるインクの表面張力が実効的に40dyn/cmを越えると、本発明の効果が減少する。本発明の効果を十分に発揮するためには、インクが記録紙に浸透する際にも、インクと記録紙の界面におけるインクの表面張力が実効的に40dyn/cm以下を維持し続けるように調整することが望ましい。インクが記録紙中を浸透する際のインクと記録紙の界面における実効インク表面張力を測定することは困難であるが、次の例により理解できる。一般に界面活性剤をインクに添加すると、界面活性剤の添加濃度がその臨界ミセル濃度(c.m.c.)以上ではインクの表面張力は一定となる。しかしながら、界面活性剤濃度が臨界ミセル濃度(c.m.c.)以上の条件で同じ表面張力を有するインクでも界面活性剤の濃度が低いインクより、界面活性剤の濃度が高いインクの方が本発明の効果が十分に達成される。この効果は上記のメカニズムで説明することができる。

【0028】界面活性剤を過剰に添加すると、気泡、吐出不良、画像の過度の広がりによる低解像化、記録紙中の高浸透によるインクの裏抜けや、低発色濃度といった2次障害を発生するので、表面張力調整剤の添加濃度は慎重に設定する必要があるが、その化学構造によって効果が異なるため、添加濃度を一律に規定することが難しい。通常は、上記の表面張力調整剤①群の物質を使用する場合はインク中に約0.1~5重量%、好ましくは約0.8~2.0重量%添加すると良好な結果が得られる。また、表面張力調整剤②群の物質を使用する場合はインク中に約1~40重量%、好ましくは約2~15重量%添加するのが有効である。表面張力調整剤①群、若しくは、②群の物質の中で2種以上組み合わせたり、両群の物質を併用してもよいが、その場合は上記の添加濃度に準拠して設定することができる。

【0029】本発明の記録方法に用いるインクは、上記の成分以外に、防カビ剤、粘度調整剤、PH調整剤等を含有してもよい。インクの粘度は特に限定されないが、インクの吐出安定性及び画質の観点から、20°Cにおける粘度が1~8cp、特に1~5cpであることが好ましい。このようなインクは、本発明の記録紙に印字することにより、良好な画像を形成できると同時に、富士ゼロックス社製L紙等の電子写真用転写紙等の普通紙にベタ画像(1cm×1cm)を記録する場合にもインクの乾燥時間は約10秒以下となる。

【0030】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって、本発明をより詳細に説明するが、これらの重量部により限定され

るものではない。

(実施例1) 基紙のバルブは、ろ水度590m<sup>1</sup>C. S. F. まで叩解したLBKPを使用し、塗料は、重質炭酸カルシウム(ソフトン1200:備北粉化工業社製)を15重量%含有させ、さらに、サイズ剤としてアルケニル無水コハク酸(ファイプラン81:王子ナショナル社製)を0.04重量%含有させ、サイズ剤の定着剤として、カチオン化でんぶん(Catel 15:王子ナショナル社製)を0.8重量%含有させた。このようにして得た紙料を用い、坪量が75g/m<sup>2</sup>、見掛け密度が0.65g/cm<sup>3</sup>となるように抄紙して基紙とし

(インクセットA)

#### 染料

黒インク	C.I Direct Black 154	: 表面張力37dyn/cm	2.5重量%
シアンインク	C.I Acid Blue 9	: 表面張力38dyn/cm	2.5重量%
マゼンタインク	C.I Direct Red 227	: 表面張力37dyn/cm	2.5重量%
イエローインク	C.I Direct Yellow 86	: 表面張力36dyn/cm	2.5重量%

溶媒(黒、シアン、マゼンタ、イエローインク共通)

水	77重量%
エチレングリコール	12重量%
ジェチレングリコールモノブチルエーテル	8.5重量%

#### 表面張力

黒インク	37dyn/cm
シアンインク	38dyn/cm
マゼンタインク	37dyn/cm
イエローインク	36dyn/cm

【0032】(実施例2~15、比較例1~17)実施例1に対し、表1に示すように坪量、見掛け密度、バルブのろ水度、塗料の種類及び量、内添剤種類及び量を変更した基紙上に、顔料の種類及び含有量、バインダーの種類及び含有量、耐水化剤の種類及び配合量を変更して平滑度を27~30秒となるように仕上げた記録紙B~Iを実施例の記録紙Aと同様の手順で得た。なお、各記録紙に使用した塗料は次のとおりである。

記録紙B 軟質炭酸カルシウム: TP121(奥多摩工業)

記録紙C カオリンクレー: AAカオリン(山陽クレー工業)

記録紙D 重質炭酸カルシウム: ソフトン1800(備北粉化工業)

記録紙E 軟質炭酸カルシウム: TP121(奥多摩工業)

記録紙F 軟質炭酸カルシウム: TP121(奥多摩工業)

記録紙G 重質炭酸カルシウム: ソフトン1800(備北粉化工業)

記録紙H 軟質炭酸カルシウム: TP121(奥多摩工業)

記録紙I 重質炭酸カルシウム: ソフトン1800(備北粉化工業)

\*た。この基紙上に合成非晶質シリカ微粒子(BET比表面積300m<sup>2</sup>/gのミズカシルP-78D:水沢化学工業社製)を70重量%含み、バインダーとして、完全けん化されたポリビニルアルコール(PVA117:クラレ社製)を25重量%含み、耐水化剤として、水性のカチオン性ポリマー(エボミンP1000:日本触媒工業社製)を5重量%含有する塗工剤を8g/m<sup>2</sup>となるように塗工した。その後、記録紙の塗工面のベック平滑度が28秒となるように仕上げて記録紙Aを得た。

【0031】この記録紙を用い、次に示すインクでカラーメモリ試験を行った。記録評価結果は表3に示した。

【0033】また、各記録紙に使用した内添剤は次のとおりである。

記録紙B アルキルケテンガイマー系サイズ剤: サイレンH70(花王)

記録紙C ロジンサイズ: サイズバインE(荒川化学工業)

記録紙D アルケニル無水コハク酸系サイズ剤: ファイプラン81(王子ナショナル)

記録紙E アルキルケテンガイマー系サイズ剤: サイレンH70(花王)

記録紙F アルキルケテンガイマー系サイズ剤: サイレンH70(花王)

記録紙G アルケニル無水コハク酸系サイズ剤: ファイプラン81(王子ナショナル)

記録紙H アルキルケテンガイマー系サイズ剤: サイレンH70(花王)

記録紙I アルケニル無水コハク酸系サイズ剤: ファイプラン81(王子ナショナル)

【0034】各記録紙の塗工層に使用した顔料は次のとおりである。

記録紙B シリカ: トクシールX37(徳山曹達)

記録紙C シリカ: ミズカシルP-628(水沢化学工業)

記録紙D シリカ: ミズカシルP-78D(水沢化学工

業)

記録紙E シリカ：ミズカシルNP-8（水沢化学工業）

記録紙F シリカ：トクシールX37（徳山曹達）

記録紙G シリカ：ミズカシルP-78D（水沢化学工業）

記録紙H シリカ：ミズカシルP-527（水沢化学工業）

記録紙I シリカ：ミズカシルP-78D（水沢化学工業）

【0035】各記録紙の塗工層に使用したバインダーは次のとおりである。

記録紙B シラノール基変性ビニルアルコール共重合体：PVA2130（クラレ）

記録紙C シラノール基変性ビニルアルコール共重合体：PVA2130（クラレ）

記録紙D ポリビニルアルコール：PVA117（クラレ）

記録紙E シラノール基変性ビニルアルコール共重合体：PVA2130（クラレ）

記録紙F シラノール基変性ビニルアルコール共重合体：PVA2130（クラレ）

記録紙G ポリビニルアルコール：PVA117（クラレ）

記録紙H シラノール基変性ビニルアルコール共重合体：PVA2130（クラレ）

記録紙I ポリビニルアルコール：PVA117（クラレ）

【0036】各記録紙の塗工層に使用した耐水化剤は次のとおりである。

記録紙B 水性カチオンポリマー：PAS-J11（日本東紡）

記録紙C 水性カチオンポリマー：エボミンP1000（日本触媒工業）

記録紙D 水性カチオンポリマー：エボミンP1000（日本触媒工業）

記録紙E 水性カチオンポリマー：PAS-J11（日本東紡）

記録紙F 水性カチオンポリマー：PAS-J11（日本東紡）

記録紙G 水性カチオンポリマー：エボミンP1000（日本触媒工業）

記録紙H 水性カチオンポリマー：PAS-J11（日本東紡）

記録紙I 水性カチオンポリマー：エボミンP1000（日本触媒工業）

【0037】

【表1】

		実 施 例					比 較 例			
		記録紙A	記録紙B	記録紙C	記録紙D	記録紙E	記録紙F	記録紙G	記録紙H	記録紙I
基	坪量 (g/m <sup>2</sup> )	7.5	7.0	8.0	7.5	7.0	6.8	7.4	7.0	7.5
基	厚さ (μm)	11.5	10.0	10.9	11.5	10.0	8.7	9.0	10.0	11.5
基	見掛け密度	0.65	0.70	0.75	0.65	0.70	0.78	0.82	0.70	0.65
空隙容積 (ml/m <sup>2</sup> )	4.7	4.2	3.9	4.7	4.2	3.0	2.9	4.2	4.7	
ハルブカラ水度(ml/CSF)	LBKP.590	LBKP.500	LBKP.480	LBKP.590	LBKP.500	LBKP.370	LBKP.340	LBKP.500	LBKP.590	
紙	塗料含有量 (%)	1.5	1.3	1.0	1.5	1.3	1.3	1.5	1.3	1.5
内添料-1含有量 (%)	0.04	0.04	0.1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.09
塗料-BET 比表面積	8	10	2	18	10	8	7	10	25	
塗工	塗料-BET 比表面積	3.00	3.20	1.40	3.00	1.00	3.20	3.00	5.0	3.00
層	塗料含有量 (%)	7.0	7.2	6.7	7.0	7.2	7.0	7.2	7.0	
層	内添料-1含有量 (%)	2.5	2.3	2.8	2.5	2.3	2.3	2.5	2.3	2.5
層	耐水化剤量 (%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
層	塗工料量 (g/m <sup>2</sup> )	8	6	5	8	6	6	8	6	8

【0038】次に、実施例1のインクセットAのうち、染料及びその含有量は変化させずに、表2に示すように溶媒組成のみを変化させたインクセットB～G並びにインクセットAを上記の記録紙に対して適宜組み合わせ、

40 表3に示すように実施例1～19及び表4に示すように比較例1～17を得た。

【0039】

【表2】

	溶媒／含有量 (重量%)	表面張力 (dyn/cm)
インクセットA	水 (77) エチレングリコール (12) ジエチレングリコールモノブチル エーテル (8.5)	黒インク 37 シアソインク 38 マゼンダインク 37 イエローインク 36
インクセットB	水 (77) ジエチレングリコール (20.5)	黒インク 54 シアソインク 53 マゼンダインク 55 イエローインク 52
インクセットC	水 (73) ジエチレングリコール (20) イソプロピルアルコール (3.5) アルキルナフタレンスルホン酸Na (1)	黒インク 32 シアソインク 31 マゼンダインク 32 イエローインク 31
インクセットD	水 (85) グリセリン (10.5) トリニルフェノールエチレンオキサイド 付加物 (2)	黒インク 33 シアソインク 34 マゼンダインク 35 イエローインク 33
インクセットE	水 (75) ジエチレングリコール (20.5) 酸化エチレン酸化プロピレンブ ロック 共重合体 (2)	黒インク 35 シアソインク 34 マゼンダインク 35 イエローインク 34
インクセットF	水 (69) エチレングリコール (25) トリエタノールアミン (2) スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシ ルエステルナトリウム塩 (1.5)	黒インク 27 シアソインク 26 マゼンダインク 27 イエローインク 27
インクセットG	水 (77) ジエチレングリコール (10.2) グリセリン (10) 酸化エチレン酸化プロピレンブ ロック 共重合体 (0.3)	黒インク 42 シアソインク 43 マゼンダインク 42 イエローインク 43

【0040】

【表3】

	記録紙	インク セット	混色 滲み	発色 鮮明性	解像性	塗工層 強度	総合
実1	A	A	◎	◎	◎	○	○
実2	A	B	△～○	◎	○	○	○
実3	A	C	◎	◎	◎	○	○
実4	A	E	◎	◎	◎	○	○
実5	A	F	◎	◎	◎	○	○
実6	A	G	△～○	◎	◎	○	○
実7	B	A	◎	◎	◎	◎	◎
実8	B	B	○	◎	○	◎	○
実9	B	C	◎	◎	◎	◎	◎
実10	B	D	◎	◎	◎	◎	◎
実11	B	G	○	◎	◎	◎	○
実12	C	A	○	○	○	◎	○
実13	C	B	△	○	○	◎	○～△
実14	C	D	○	○	○	◎	○
実15	C	G	△～○	○	○	◎	○
実16	D	B	△	○	○	◎	○～△
実17	D	E	○	○	○	◎	○
実18	E	B	△	○	○	◎	○～△
実19	E	D	○	○	○	◎	○

【0041】

【表4】

	記録紙	インク セット	混色 滲み	発色 鮮明性	解像性	塗工層 強度	総合
比1	F	A	×～△	◎	◎	◎	×～△
比2	F	B	×	◎	◎	◎	×
比3	F	C	×～△	◎	◎	◎	×～△
比4	F	D	×～△	◎	◎	◎	×～△
比5	F	G	×	◎	◎	◎	×
比6	G	A	×	○	○	○	×
比7	G	B	×	○	△	○	×
比8	G	C	×	○	○	○	×
比9	G	F	×～△	○	○	○	×～△
比10	H	A	×	△	×	◎	×
比11	H	B	×	△	×	◎	×
比12	H	C	×～△	△	×	◎	×
比13	H	D	×	△	×	◎	×
比14	H	G	×	△	×	◎	×
比15	H	E	×	△	×	◎	×
比16	I	C	×～△	○	○	○	×～△
比17	I	F	×～△	○	○	○	×～△

【0042】これらの実施例及び比較例の記録評価は、黒色、シアン色、マゼンダ色、イエロー色の4個の記録ヘッドを有し、1mm当たりに12ドットの記録密度能力を有するインクジェット記録装置を使用してカラー記録を行い、その結果を表3に示した。混色滲みの評価は、一边が2cmの正方形のシアン色のベタ画像上に、一边が1cmの正方形のマゼンダ色のインクのベタ画像を重ねることにより評価した。重なり部分の色は、減法混色により赤色に発色するので、シアン色と赤色の境界部における滲みを混色滲みとみなして目視で確認し、その優劣を◎(混色滲みの発生なし)、○(ごく僅かの混色滲み発生)、△(少し混色滲み発生)、×(混色滲み発生)で表記した。発色、鮮明性は、目視でカラー画像を確認し、その優劣を◎(非常に良い)、○(良い)、△(普通)、×(悪い)で表記した。解像性の評価は、8ポイントの明朝体で「濃」と「富」の文字を記録し、その了解度、文字品位を目視により判定し、その優劣を

◎(文字の了解度、品位ともに非常に良い)、○(文字の了解度、品位ともに良い)、△(少し文字つぶれている)、×(文字がつぶれている。)で表記した。記録紙の塗工層の強度は、記録紙を折り曲げ、その折り曲げ部分に2kgの金属ロールを転がし、その時の塗工層の剥がれの優劣を◎(全く剥がれない)、○(わずかに剥がれる)、△(少し剥がれる)、×(かなり剥がれる)で表記した。

## 【0043】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用し、サイズ度が低く高空隙量を有する基紙対し、高比表面積を有する白色顔料を含有する塗工層を軽量に設けた記録紙に、表面張力の小さいインクで記録することにより、混色滲みが無く、発色、鮮明性、解像性に優れた記録画像の形成を可能とし、かつ、塗工層の強度にも優れた記録紙を提供することができるようになった。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年1月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】これらの欠点を解決するため、高サイズ度の基材上に高インク吸収性を有する塗工層を多量に塗工した記録紙が、例えば特開昭5.8-72495号公報に開示されている。しかし、このような記録紙では、イン

ク吸収性を上げるために、塗工層内の顔料比率を高くし、塗工量も多くする必要があり、オフィス等にあるコピー用紙、非塗工の印刷用紙等のいわゆる普通紙とは、異なる感触と見た目を呈し、普通紙性を具備しない。また、鉛筆など、筆記部分が堅い筆記具で筆記すると、塗工層が削られ、十分に筆記できなかったり、塗工層の強度が弱いために、折り曲げや摩擦により粉落ちを生じ、その結果、用紙の走行ロールに付着して走行不良を生じたり、ヘッドの目詰まりを生ずるという欠点があった。